

Verfahren und Vorrichtung zur Gewinnung von weitgehend wasserfreier Blausaeure durch Destillation von blausaeure- und wasserhaltigen Gasen oder Fluessigkeiten

Patent number: DE1205064

Publication date: 1965-11-18

Inventor: SCHWARZ DR HANS GEORG; DIEBEL DR HANS;
HARTERT DR ERWIN

Applicant: BASF AG

Classification:

- **international:**

- **european:** C01C3/04

Application number: DE1963B071754 19630504

Priority number(s): DE1963B071754 19630504

Report a data error here

Abstract not available for DE1205064

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

BEST AVAILABLE COPY



AUSLEGESCHRIFT

1205 064

Int. Cl.:

C01 c

Deutsche Kl.: 12 k - 3/06

Nummer: 1 205 064
Aktenzeichen: B 71754 IV a/12 k
Anmeldetag: 4. Mai 1963
Auslegetag: 18. November 1965

1

Es ist bekannt, wasserfreie Blausäure durch Destillation aus blausäurehaltigen Gasen und/oder Flüssigkeiten in Kolonnen zu gewinnen, wobei die reine Blausäure am oberen Teil der Kolonne abgezogen wird. Beim Betrieb einer solchen Kolonne treten häufig Störungen dadurch auf, daß die Blausäure, insbesondere bei einem pH-Wert oberhalb 5, leicht unter der katalytischen Einwirkung von Eisenrost oder anderen Schwermetalloxyden bzw. Oxyhydraten feste Polymerisate bildet, die sich an den Wandungen der Kolonne und der Leitungen festsetzen, was schließlich eine Stilllegung der Anlage zwecks Reinigung erforderlich macht.

In der deutschen Patentschrift 1 074 021 ist eine Anordnung in Kolonnen für die Destillation von Blausäure beschrieben, mit deren Hilfe es möglich ist, die Bildung von Polymerisaten innerhalb der Kolonne wirksam zu verhindern. Sie besteht aus einer nahe unterhalb des Ablaufes der weitgehend wasserfreien Blausäure angeordneten Rücklaufsammlvorrichtung, einem darunter liegenden Mischgefäß und einer Zuführung für die der Stabilisation der Blausäure dienenden Mineralsäure.

Die aus der Kolonne abfließende Blausäure wird in bekannter Weise durch Zugabe von Mineralsäuren stabilisiert. Der Zusatz an Stabilisierungssäure erfolgt in diskontinuierlicher Weise, wobei die Säure, z. B. Schwefelsäure oder Phosphorsäure, der in einem Behälter vorgelegten Blausäure mit Hilfe von Tropfflaschen oder geeigneten Ventilen zugesetzt wird. Diese Methode hat den Nachteil, daß die verwendeten Einrichtungen störanfällig und unzuverlässig sind und daß es häufig nicht gelingt, der Blausäure eine konstante Säuremenge einzuverleiben. Eine weitere Schwierigkeit besteht darin, daß es nicht möglich ist, den Wassergehalt der aus der Kolonne ablaufenden Säure zu kontrollieren. Diese Kontrolle ist jedoch unerlässlich, weil einmal wasserhaltige konzentrierte Blausäure besonders leicht polymerisiert und eine Polymerisation bei den in Betracht kommenden hohen Konzentrationen häufig explosionsartig verlaufen kann.

Es wurde gefunden, daß man bei der Gewinnung von weitgehend wasserfreier Blausäure durch Destillation aus Blausäure und Wasser enthaltenden Gasen oder Flüssigkeiten in einer Kolonne die Blausäure kontinuierlich und mit einem definierten Zusatz an sich bekannter Stabilisierungsmittel versetzen und gegebenenfalls den HCN-Gehalt der destillierten Säure bestimmen kann, wenn die aus der Kolonne abfließende Säure kontinuierlich mit den stabilisierenden Zusätzen versetzt wird, deren Menge in Abhän-

Verfahren und Vorrichtung zur Gewinnung von weitgehend wasserfreier Blausäure durch Destillation von blausäure- und wasserhaltigen Gasen oder Flüssigkeiten

Anmelder:

Badische Anilin- & Soda-Fabrik
Aktiengesellschaft,
Ludwigshafen/Rhein

Als Erfinder benannt:

Dr. Hans Georg Schwarz,
Dr. Hans Diebel,
Dr. Erwin Hartert, Ludwigshafen/Rhein

gigkeit von der Leitfähigkeit der stabilisierten Säure geregelt wird.

Es ist ferner auch möglich, die Temperatur innerhalb der Kolonne in Abhängigkeit von der Leitfähigkeit der nichtstabilisierten Säure zu regeln.

Das erfundungsgemäße Verfahren sei an Hand der Fig. 1 und 2 näher erläutert.

In Fig. 1 ist mit 1 eine Kolonne für die Destillation blausäure- und wasserhaltiger Gase und Flüssigkeiten, die bei 2 in die Kolonne eingeführt werden, bezeichnet. Die weitgehend wasserfreie Blausäure wird aus der Kolonne durch Leitung 3 abgezogen und wird bei 4 mit einem der üblichen Stabilisierungsmittel, z. B. Schwefelsäure oder Phosphorsäure, versetzt. Die so stabilisierte Säure passiert dann die Meßzelle 5, in der ihre Leitfähigkeit gemessen wird. Die Meßwerte werden dem Verstärker und Regler 6 übertragen, der seinerseits das Registriergerät 7 und das Regelventil 8 für die Zugabe an Stabilisierungsmittel steuert. Das Registriergerät ist an eine akustische Alarmvorrichtung 9 angeschlossen, die unterhalb und oberhalb eines bestimmten Leitfähigkeitsbereiches in Betätigung gesetzt wird. Steigt die Leitfähigkeit über einen bestimmten Wert an, so kann dies dadurch bedingt sein, daß entweder der Wassergehalt der die Kolonne verlassenden Blausäure oder der Gehalt an Stabilisierungsmittel zu hoch ist. Durch kurzzeitiges Abstellen des Stabilisierungsmittelzusatzes kann inner-

halb weniger Minuten zwischen diesen beiden Möglichkeiten unterschieden werden. Geht hierbei der Meßwert wieder auf den Leitfähigkeitswert der reinen Blausäure zurück, so muß der Säurezusatz neu eingestellt werden; bleibt jedoch der Meßwert erhalten, so ist die Blausäure zu stark wasserhaltig. Durch Senken der Temperatur innerhalb der Kolonne kann der Wassergehalt der Säure erniedrigt werden. Der Wassergehalt, der notwendig ist, um die Leitfähigkeit der unstabilisierten Blausäure auf den Wert der mit Säure normal stabilisierten Blausäure anzuheben, ist zwar beträchtlich, um jedoch mit Sicherheit zu verhindern, daß die Leitfähigkeit einer solchen wasserhaltigen Blausäure eine Stabilisierung vortäuscht, ist das Regelventil 8 mit einem elektrischen Kontakt versehen, der beim vollständigen bzw. nahezu vollständigen Schließen des Ventils 8 ein in der Figur nicht gezeichnetes Alarmsignal auslöst.

Die für die Stabilisierung der Blausäure benötigte Säure wird durch Leitung 10 einem Niveaugefäß 11 entnommen. Die Menge der der Blausäure zuzusetzenden Stabilisiersäure beträgt etwa 0,01 bis 0,4 Gewichtsprozent. Dem Niveaugefäß wird aus einem Vorratsbehälter 12 Säure mittels der Pumpe 13 durch Leitung 14 zugeführt. Ein Ausfall der Pumpe wird durch das Alarmsignal 18 angezeigt. Die dem Niveaugefäß zugeführte Säuremenge ist größer als die durch Leitung 10 für die Stabilisierung der Blausäure entnommene Säuremenge. Das Gefäß füllt sich so lange auf, bis der Säurespiegel den Überlauf 15 erreicht, durch den die überschüssige Säure aus dem Niveaugefäß abgezogen und durch Leitung 16 dem Vorratsgefäß 12 wieder zugeführt wird. Durch Leitung 17 wird das Vorratsgefäß mit frischer Säure beschickt. Das Niveaugefäß 11 ist so bemessen, daß auch bei Ausfall der Pumpe 13 noch für mehrere Stunden Säure zum Stabilisieren entnommen werden kann. Wird in dem Niveaugefäß ein bestimmter Tiefstand erreicht, der ein Abstellen der Kolonne erforderlich machen würde, so wird die Alarmeinrichtung 19 in Tätigkeit gesetzt.

In Fig. 2 ist eine Anlage veranschaulicht, gemäß der die Zudosierung des Stabilisierungsmittels sowie die Einstellung der Kolonnenbeheizung in Abhängigkeit von der Leitfähigkeit der die Kolonne verlassenden Blausäure geregelt wird.

Mit 111 ist eine Kolonne für die Destillation blausäure- und wasserhaltiger Gase und Flüssigkeiten, die durch Leitung 112 in die Kolonne eingeführt werden, bezeichnet. Die Blausäure verläßt die Kolonne durch Leitung 113 und durchströmt die Meßzelle 114, bevor ihr bei 115 die stabilisierende Säure zugesetzt wird. Anschließend wird die Leitfähigkeit der stabilisierten Säure in der Meßzelle 116 gemessen.

In der ersten Meßzelle wird der Wassergehalt der aus der Kolonne abfließenden Blausäure auf Grund der gemessenen Leitfähigkeit bestimmt. Die Meßwerte werden auf die Verstärker und Regler 117 und 118 übertragen. Letzterer steuert ein Ventil 119 für die Regelung der Heißdampfzufuhr. Ferner werden die Meßwerte auf einem Schreiber 120 registriert. Ein an diesen Schreiber angeschlossenes Alarmsignal wird ausgelöst, wenn ein vorher eingestellter Höchstwert für die Leitfähigkeit überschritten wird.

In der zweiten Meßzelle wird die Leitfähigkeit der stabilisierten Säure gemessen und der Meßwert von einem Verstärker und Regler 121 übernommen, der

seinerseits das Ventil 122 für die Regelung der Zufuhr der stabilisierenden Säure, die durch Leitung 123 zugeführt wird, steuert. Die Säure wird einer Anlage entnommen, wie sie in Fig. 1 veranschaulicht ist.

Zur Anzeige und Regelung des Stabilisierungsmittelgehaltes können auch beide Meßzellen 114 und 116 verwendet werden, wobei diese in einer Differenz- bzw. Quotientenschaltung angeordnet sind, d. h. daß als Maß für den Stabilisierungsmittelzusatz die Differenz oder der Quotient beider Leitfähigkeitswerte verwendet wird.

In Fig. 3 ist eine Zelle dargestellt, die für die Messung der Leitfähigkeit der Blausäure geeignet ist. Die Zelle ist so ausgebildet, daß einerseits beim Abstellen der Destillation möglichst wenig Blausäure im Zellenraum stehebleibt, andererseits auch bei geringem Durchsatz an Blausäure die Meßeletroden noch vollständig in die Blausäure eintauchen. Die in die leicht nach unten geneigte Blausäureleitung eingebaute Zelle besteht aus einem Rohr 300 mit einem wattenförmigen Ansatz 301. In dieses Rohr ist ein Einsatz 302 aus z. B. einem Polymeren eines fluorierten Kohlenwasserstoffs eingeflanscht, in dem die Elektroden 303 aus rostfreiem Stahl eingesetzt sind.

In Fig. 4 ist die in Fig. 3 dargestellte Zelle im Schnitt entlang der Linie A-B dargestellt. Mit 300 ist das Rohr bezeichnet, das in den wattenförmigen Ansatz 301 übergeht. Der Einsatz 302 trägt die Elektroden 303.

Die Elektroden der Meßzelle sollen möglichst großflächig und in einem geringen Abstand voneinander angeordnet sein, um bei dem hohen spezifischen Widerstand der reinen Blausäure durch eine kleine Zellenkonstante eine störungsfreie Messung zu ermöglichen. Im allgemeinen wird man mit einer Fläche der Elektrodenbleche von etwa je 5 cm^2 und einem Abstand derselben voneinander von etwa 3 mm befriedigende Ergebnisse erzielen.

Die Leitfähigkeitsmessung mit Hilfe der in Fig. 3 und 4 dargestellten Zelle kann, wie in Fig. 5 veranschaulicht, durchgeführt werden. Der von einer Spannungsquelle 401 gelieferte Wechselstrom mit einer Spannung von etwa 4 Volt fließt über einen Widerstand 405, über die Meßzelle 402 und wird in dem Gleichrichter 403 gleichgerichtet. Mittels des Spannungsmessers 404 wird die Spannung gemessen. An Stelle des Spannungsmessers kann auch ein kontinuierlich arbeitendes Registriergerät eingesetzt werden.

Beispiel

Aus einer in Fig. 1 dargestellten Blausäure-Destillationskolonne werden stündlich 400 l reine Blausäure abgezogen. Die ablaufende Blausäure passiert die Meßzelle 5 und fließt in ein in der Figur nicht dargestelltes Sammelgefäß. In die wie in Fig. 4 dargestellte Meßzelle tauchen zwei Elektrodenbleche mit den Abmessungen von jeweils $40 \cdot 16 \text{ mm}$ ein. Der Abstand der Elektroden voneinander beträgt 3 mm. Der Widerstand der reinen Blausäure stellt sich mit der beschriebenen Anordnung auf einen Wert von 60,4 Kilohm ein, während der Widerstand einer mit 0,2 Volumprozent 16%iger Phosphorsäure versetzten Blausäure 2,5 Kilohm beträgt. Der auf diesen Wert eingestellte Regler 6 dosiert über das Regelventil 8

ständlich aus dem Hochgefäß 11 0,8 kg einer 16%igen Phosphorsäure zu.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Gewinnung von weitgehend wasserfreier, mit an sich bekannten Zusätzen stabilisierter Blausäure durch Destillation von blausäure- und wasserhaltigen Gasen oder Flüssigkeiten in einer Kolonne, daß die aus der Kolonne abfließende 10

5

Säure kontinuierlich mit den stabilisierenden Zusätzen versetzt wird, deren Menge in Abhängigkeit von der Leitfähigkeit der stabilisierten Säure geregelt wird.

2. Vorrichtung zur Messung der Leitfähigkeit nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus einem Rohr mit einem wattenförmigen Ansatz besteht, in dem zwei dicht zusammenliegende Elektroden mit großer Oberfläche angeordnet sind.

Hierzu 1 Blatt Zeichnungen

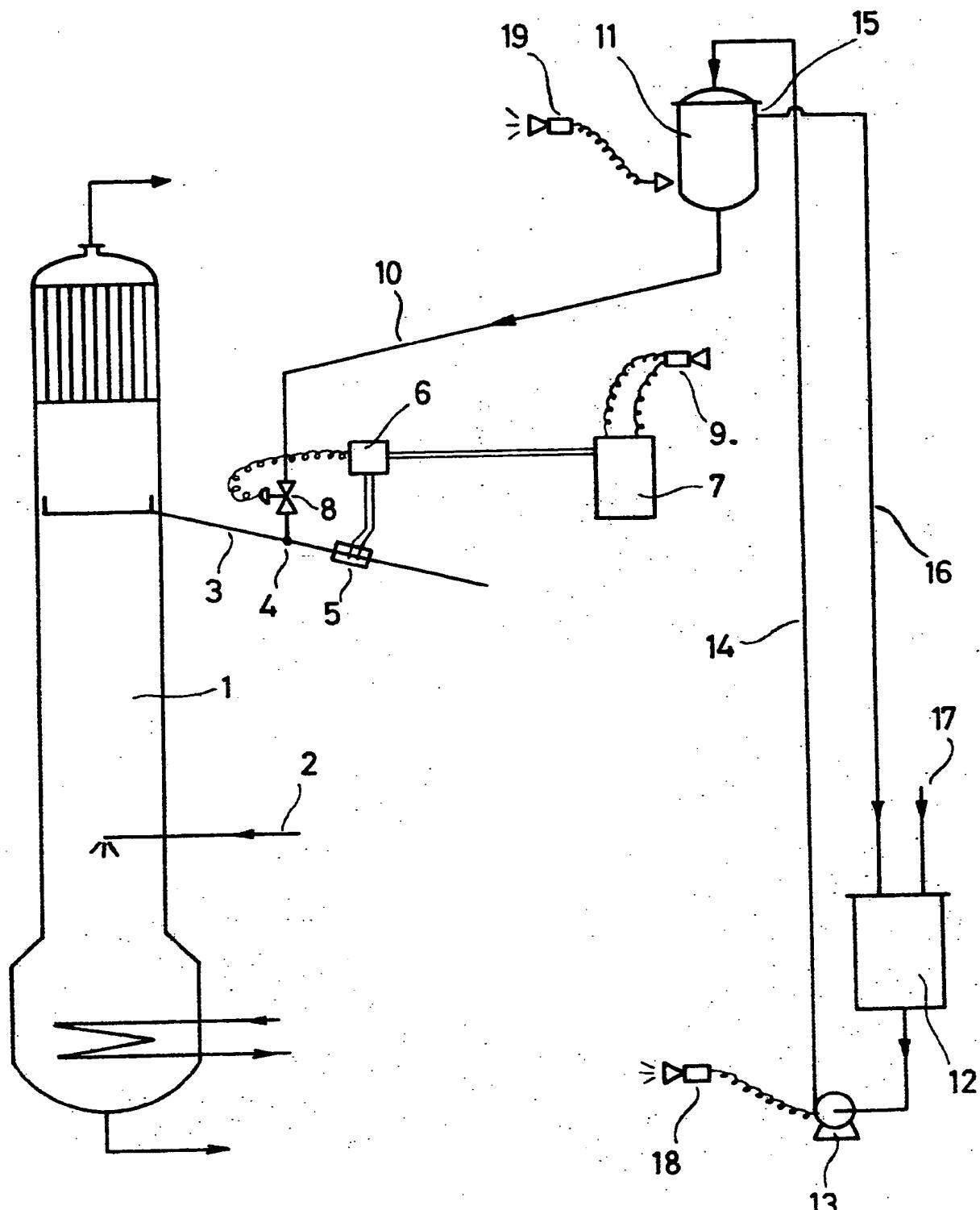


Fig. 1

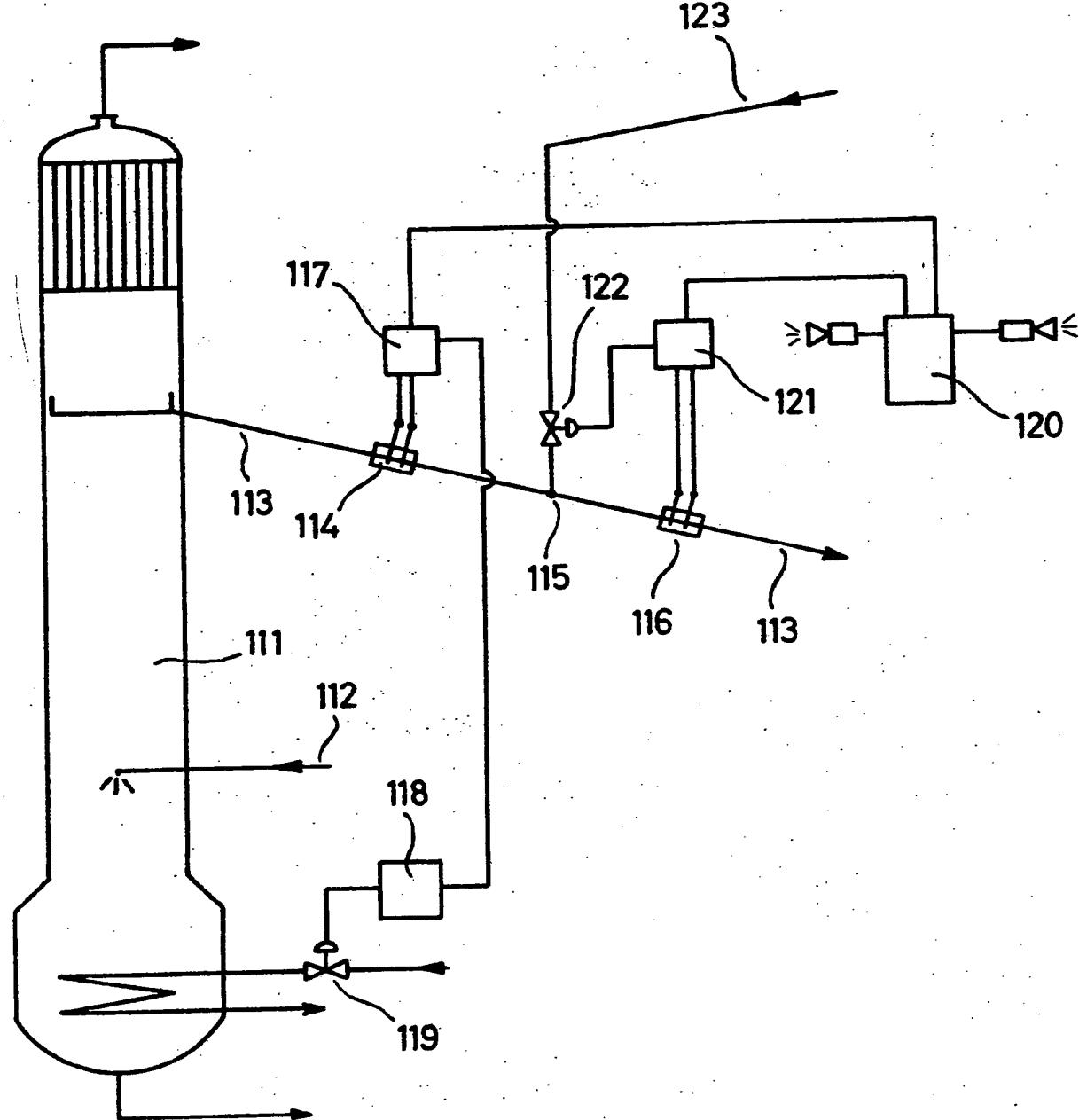
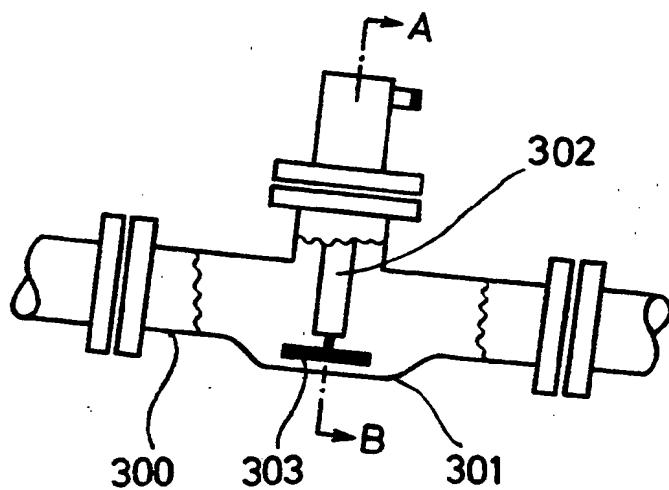
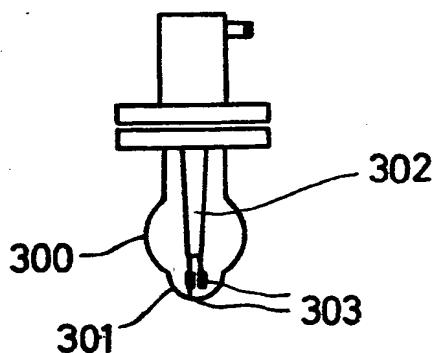
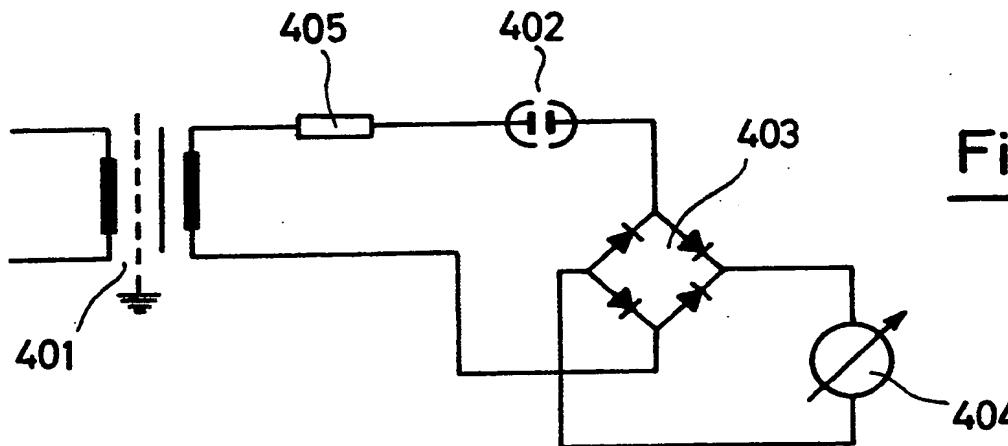


Fig. 2

Fig. 3Fig. 4Fig. 5